

12.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 6 5 9 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 6 5 9 8 4 ]

出      願      人            三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

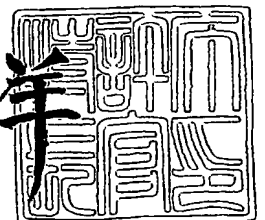
REC'D 02 DEC 2004  
WIPO            PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月    1 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋

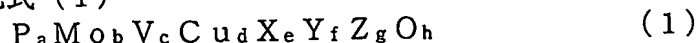


【書類名】 特許願  
【整理番号】 P030965  
【提出日】 平成15年10月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B01J 27/199  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術  
研究所内  
【氏名】 内藤 啓幸  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術  
研究所内  
【氏名】 烏田 隆志  
【発明者】  
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術  
研究所内  
【氏名】 福井 友基  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006035  
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100123788  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫  
【電話番号】 03-3585-1882  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100088328  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 金田 暢之  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100106297  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 克博  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100106138  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石橋 政幸  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 201087  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記式 (1)



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガ、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

で表される組成を有する、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、

(i) 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー (I液) を調製する工程と、

(ii) アンモニウム根を含む溶液またはスラリー (II液) を調製する工程と、

(iii) 前記I液またはII液のいずれか一方の液 (PR液) を槽 (A槽) に装入し、該A槽に装入された該PR液の液面の全面積に対し10%以内の面積を有する連続する液面域に他方の前記液 (LA液) を投入してI液II液混合液を調製する工程と、

(iv) 前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程

を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

## 【請求項 2】

前記LA液の投入が、前記A槽に装入されたPR液の液面から0.05~2mの高さから行われることを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項1または2記載の方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。

## 【請求項 4】

請求項3記載のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】メタクリル酸製造用触媒の製造方法、触媒、メタクリル酸の製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用する触媒（以下、メタクリル酸製造用触媒と表すことがある。）の製造方法、メタクリル酸製造用触媒、および、メタクリル酸の製造方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

特許文献1には、モリブデン、バナジウム、リン、およびアンチモン、銅などから選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液と、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムから選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液と、タングステン、ベリリウム、マグネシウムなどから選ばれた1種以上の元素を含む均一溶液と、必要によりアンモニアとを混合し、生成物を乾燥することによって触媒を調製する方法が開示されており、特許文献2には、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリーと、アンモニア化合物を含む溶液またはスラリーを混合し、得られた混合液または混合スラリーに、カリウム等を含む溶液またはスラリーを混合する工程を含むメタクリル酸製造用触媒の製造方法が開示されている。

【0003】

【特許文献1】特開平5-31368号公報

【特許文献2】特開2000-296336号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これらの特許文献に開示された方法を用いて製造された触媒は、メタクリル酸の収率が必ずしも十分でなく、工業触媒としてさらに優れた性能を有する触媒が望まれている。

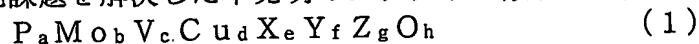
【0005】

本発明は、収率の高いメタクリル酸製造用触媒、その製造方法、およびこの触媒を用いたメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決した本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、下記式(1)



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガ、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

で表される組成を有する、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法であって、

(i) 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー（I液）を調製する工程と、

(ii) アンモニウム根を含む溶液またはスラリー（II液）を調製する工程と、

(iii) 前記I液またはII液のいずれか一方の液（PR液）を槽（A槽）に装入し、該

A槽に装入された該PR液の液面の全面積に対し10%以内の面積を有する連続する液面域に他方の前記液(LA液)を投入してI液II液混合液を調製する工程と、

(iv) 前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程を含むことを特徴とする。

#### 【0007】

さらに、上記本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、前記LA液の投入が、前記A槽に投入されたPR液の液面から0.05~2mの高さから行われることを特徴とする。

#### 【0008】

また、上記課題を解決した本発明は、上記本発明の方法によって製造されたメタクリル酸製造用触媒である。

また、上記課題を解決した本発明は、上記本発明のメタクリル酸製造用触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するメタクリル酸の製造方法である。

#### 【発明の効果】

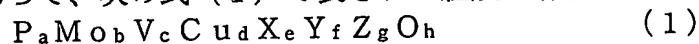
#### 【0009】

本発明によれば、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法、メタクリル酸収率の高い触媒および高収率でメタクリル酸を製造することのできるメタクリル酸の製造方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

本発明の触媒の製造方法によって製造することのできるメタクリル酸製造用触媒は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いるものであって、次の式(1)で表される組成を有するものである。



式(1)において、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

#### 【0011】

本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造方法は、(i) 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー(I液)を調製する工程と、(ii) アンモニウム根を含む溶液またはスラリー(II液)を調製する工程と、(iii) 前記I液またはII液のいずれか一方の液(PR液と表すことがある)を槽(A槽と表すことがある)に装入し、A槽に装入されたPR液の液面の全面積に対し10%以内の面積を有する連続する液面域に他方の前記液(LA液と表すことがある)を投入してI液II液混合液を調製する工程と、(iv) 前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを、乾燥し、得られた乾燥触媒前駆体を焼成する(「乾燥し、得られた乾燥触媒前駆体を焼成する」を「乾燥・焼成する」と表すことがある)工程を含む。

#### 【0012】

なお、本発明においてアンモニウム根とは、アンモニウム(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)になり得るアンモニア(NH<sub>3</sub>)、またはアンモニウム塩等のアンモニウム含有化合物に含まれるアンモニウムのことをいう。

#### 【0013】

本発明において、I液、II液の調製に用いる槽および両液の混合に用いるA槽は特に限定されず、従来公知の槽を使用することができるが、槽型反応槽が好適に使用できる。また、槽には攪拌機、邪魔板、熱交換のためのジャケットやコイルが設置されていても差し支えない。

以下、I液、II液の調製方法およびこれら両液の混合方法について詳しく述べる。

#### 【0014】

##### ＜I液の調製方法＞

I液は、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムの化合物等の原料を溶媒に溶解または懸濁させて調製する。I液は、モリブデン、リンおよびバナジウムの他に、銅、上記元素X、上記元素Y、上記元素Zの化合物およびアンモニウム根を含む化合物を含有してもよい。

#### 【0015】

I液に含まれるアンモニウム根の量は、特に限定されないが、モリブデン12モルに対して0～1.5モルが好ましく、0～1.0モルがより好ましい。アンモニウム根の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒が得られる。I液中に含まれるアンモニウム根の量は、これを含む化合物やアンモニアの使用量により調節することができる。

#### 【0016】

I液の調製に用いる原料としては、上記各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。これらの化合物の中から適宜選択してI液の調製に使用することができる。

#### 【0017】

例えば、モリブデンの化合物としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸等のアンモニウムを含まない化合物が好ましいが、パラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム等の各種モリブデン酸アンモニウムも少量であれば使用することができる。リンの化合物としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等を使用することができる。また、バナジウムの化合物としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム等を使用することができる。さらに、リン、モリブデン、バナジウムの化合物として、リンモリブデン酸、モリブドバナドリッド酸、リンモリブデン酸アンモニウム等のヘテロポリ酸を使用することもできる。

これらの化合物は、各元素に対して1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

I液の調製に使用することのできる溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等が挙げられるが、水を用いるのが好ましい。I液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、I液に含まれるモリブデン化合物と溶媒の含有比（質量比）を1：0.1～1：100とするのが好ましく、1：0.5～1：50とするのがより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。

#### 【0019】

I液は、原料として用いる上記化合物を溶媒と混合しこれを常温で攪拌して溶解または懸濁して溶液またはスラリーとすることにより調製することができる。一般的には、加熱攪拌して調製するのが好ましい。通常、加熱温度は80℃以上とするのが好ましく、90℃以上がより好ましい。また、加熱温度は、通常150℃以下とするのが好ましく、130℃以下とするのがより好ましい。加熱温度をこのような範囲とすると、活性の高い触媒を得ることができる。加熱時間は、通常、0.5時間以上とするのが好ましく、1時間以上とするのがより好ましい。また、加熱時間は、通常、24時間以下とするのが好ましく、12時間以下とするのがより好ましい。加熱時間をこのような範囲とすると、上記化合物を容易に溶解または懸濁させることができ、これにより原料同士の反応を十分に進行させることができる。

#### 【0020】

また、上記元素Zの化合物は、溶媒と混合し溶解または懸濁して、溶液またはスラリー（III液と表すことがある）を調製し、これを、モリブデン、リンおよびバナジウムを含

む溶液またはスラリーに添加するのが好ましい。この際溶液またはスラリーの温度を80℃以下とするのが好ましく、30～70℃とするのがさらに好ましい。特に優れた効果が得られるところから元素Zとしてはセシウムが好ましい。例えば、I液の調製において原料として使用するセシウムの化合物としては、硝酸セシウム、炭酸セシウム、水酸化セシウム等を使用することができる。セシウムの化合物は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0021】

##### <II液の調製方法>

II液は、アンモニウム根を含む化合物を溶媒に溶解または懸濁させて調製することができる。

#### 【0022】

II液は、アンモニウム根を含む化合物の他に、リン、モリブデン、バナジウム、銅、元素X、元素Yおよび元素Zの化合物を含んでいてもよいが、これらの化合物を実質的に含まないものが好ましい。

#### 【0023】

II液に含まれるアンモニウム根の量は、特に限定されないが、I液に含まれるモリブデン12モルに対して6モル以上とするのが好ましく、7モル以上とするのがより好ましい。また、II液に含まれるアンモニウム根の量は、I液中に含まれるモリブデン12モルに対して17モル以下とするのが好ましく、15モル以下とするのがより好ましい。アンモニウム根の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。

#### 【0024】

II液の調製に用いることのできるアンモニウム根を含む化合物はアンモニアやアンモニウム塩である。具体的には、アンモニア（アンモニア水）、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等を例示することができる。アンモニウム根を含む化合物は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

II液を調製するのに使用することのできる溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、アセトン等を挙げることができるが、通常、水を用いるのが好ましい。II液中の溶媒の量は特に限定されないが、通常、II液中に含まれるアンモニウム根を含む化合物と溶媒の含有比（質量比）を1:0.1～1:100とするのが好ましく、1:0.5～1:50とするのがより好ましい。溶媒の量をこの範囲とすると、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。

#### 【0026】

II液は、通常、アンモニウム根を含む化合物を溶媒に加え、常温で攪拌して溶解または懸濁して溶液またはスラリーとして調製すればよい。必要に応じて80℃程度まで加熱して調製することもできる。ただし、アンモニウム根を含む化合物としてアンモニア水をそのまま用いる場合は、溶媒である水を既に含むので、このような調製工程は必ずしも必要ではない。

#### 【0027】

##### <I液、II液の混合>

本発明において、I液またはII液のいずれか一方の液（PR液）を槽（A槽）に装入し、他方の液（LA液）をA槽に投入して両液を混合する。PR液とするI液またはII液をA槽中で調製した場合には、これをそのままA槽に装入したPR液とすればよい。LA液は、A槽に装入されたPR液の液面の全面積に対し10%以内の面積を有する連続する液面域、好ましくは5%以内の面積を有する連続する液面域に投入することが重要である。

#### 【0028】

このような方法でLA液をPR液に投入して両液を混合することにより、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができる。I液、II液の混合部付近の局所的なpH分布がメタクロレイン酸化に有効な結晶構造を形成するために有利に作用し、メタクリル酸収率の高い触媒を得ることができるようになるものと推測している。

## 【0029】

また、L A液をA槽に投入する際に、A槽に装入されたP R液の液面から0.05～2 m、好ましくは0.1～1.5 mの高さからL A液の投入を行うのが好ましい。L A液の投入を行う高さを、P R液の液面から0.05 m以上とすると、P R液を攪拌してもP R液がL A液の投入口と接触することがなく、1.5 m以下とするとL A液が分散したり、A槽の内壁にL A液が接触することがなく、メタクロレイン酸化に有効な結晶構造を形成するために有利に作用し、得られる触媒のメタクリル酸収率が向上する。

## 【0030】

本発明において、L A液をA槽に投入する方法は特に制限されないが、L A液を槽から配管を通してA槽の上あるいは横から自然落下させて投入する方法、あるいはポンプ等で定量的に送液する方法などを挙げることができる。

## 【0031】

L A液をA槽に投入するための投入口の数には特に制限はなく、L A液が、A槽に装入されたI液II液の液面の連続した液面域に投入されていれば投入口を1箇所としても複数箇所としても差し支えない。投入口は、通常1箇所とするのが好ましい。

## 【0032】

本発明においては、例えば、P R液を前記I液としL A液を前記II液とすることも、P R液を前記II液としL A液を前記I液とすることもできる。また、L A液を2回以上に分割して投入してもよい。L A液投入時のL A液およびP R液の温度は特に限定されないが、通常100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、通常、室温以上とするのが好ましい。

L A液の投入は、攪拌しながら行うこともできる。

## 【0033】

所望の場合には、元素Zを含まないI液II液混合液を上述した方法により調製した後に、元素Zの化合物を含む溶液またはスラリー（III液）を添加してもよい。

III液の投入方法は、特に限定されず、例えば、I液II液混合液にIII液を投入する方法、III液にI液II液混合液を投入する方法、またはIII液とI液II液混合液とを同時に投入する方法等の方法を採用することができる。

## 【0034】

全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーの調製は、I液およびII液（所望の場合にはさらに前記III液）を常温で混合して調製しても、加熱して調製してもよい。混合時の温度は、100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、通常、室温以上とするのが好ましい。このような範囲の液温でI液およびII液（所望の場合にはさらに前記III液）を、混合し触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを調製することにより、活性の高い触媒が得られる。混合は、通常、攪拌しながら行われる。また、混合時間は特に限定されず、適宜定めればよい。

## 【0035】

<乾燥・焼成>

次いで、このようにして全ての触媒成分を含む触媒前駆体の溶液またはスラリーが得られたら、この溶液またはスラリーを乾燥して、触媒前駆体の乾燥物を得る。

## 【0036】

触媒前駆体の溶液またはスラリーの乾燥方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、時間等は特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。

## 【0037】

このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物は、必要により粉碎した後、焼成し触媒を調製することができる。触媒前駆体の乾燥物を予め成形して焼成を行ってもよいし、成形せずにこれを焼成することもできる。通常、成形品を作製し、これを焼成して触媒を調製するのが好ましい。



## 【0038】

成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法を適用することができる。シリカ等の担体を用いて成形することもできる。通常、担体を用いず成形する方法が好ましい。具体的な成形方法として、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等を挙げることができる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、リング状、球状等の所望の形状を選択することができる。

なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

## 【0039】

このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成してメタクリル酸製造用触媒を調製する。焼成する方法や焼成条件は特に限定されず、公知の焼成方法および焼成条件を適用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法等によって異なるが、通常、焼成条件は、空気等の酸素含有ガス流通下または不活性ガス流通下で、200～500℃、好ましくは300～450℃で、0.5時間以上、好ましくは1～40時間である。ここで、不活性ガスとは、触媒の反応活性を低下させないような気体を意味する。このような気体として、具体的には、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等を挙げることができる。

## 【0040】

<メタクリル酸の製造方法>

次に、本発明のメタクリル酸の製造方法について説明する。

本発明のメタクリル酸の製造方法は、上記のようにして得られた本発明の触媒の存在下で、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法である。

## 【0041】

上記本発明のメタクリル酸の製造方法においては、メタクロレインと分子状酸素を含む原料ガスを触媒と接触させる。原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができる。通常、メタクロレイン濃度は、1～20容量%であり、特に3～10容量%が好ましい。原料ガス中には、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、その量はできるだけ少なくするのが好ましい。

## 【0042】

分子状酸素源としては空気を用いるのが経済的である。所望の場合には、純酸素で富化した空気等を用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度は、通常、メタクロレイン1モルに対して、0.4～4モルであり、特に0.5～3モルが好ましい。原料ガスは、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよい。また、原料ガスに水蒸気を加えてもよい。原料ガス中の水蒸気濃度は、通常0.1～50容量%であり、特に1～40容量%が好ましい。水蒸気の存在下で反応を行うと、より高収率でメタクリル酸を得ることができる。

## 【0043】

メタクロレインの気相接触反応は、通常、固定床で行う。触媒層は1層としても2層以上としてもよい。触媒は、担体に担持させたものであっても、その他の添加成分を混合したものであってもよい。反応圧力は、常圧から数気圧までがよい。反応温度は、通常、230～450℃の範囲で選ぶことができる。特に250～400℃が好ましい。原料ガスの流量は特に限定されないが、通常、接触時間が1.5～15秒となるような流量とし、特に2～5秒となるような流量とするのが好ましい。

## 【0044】

本発明のメタクリル酸の製造方法における触媒性能の向上に関するメカニズムについては明らかではないが、前述したように、PR液へLA液を投入する際におけるI液II液の混合部付近の局所的なpH分布がメタクロレイン酸化に有効な結晶構造を形成するために有利に作用しメタクリル酸を高い収率で得られるような結晶構造が形成されるためと推定されている。

## 【実施例】

## 【0045】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例において「部」は質量部を意味する。

## 【0046】

なお、触媒の組成は触媒原料の仕込み量から求めた。また、メタクリル酸の製造における反応原料ガスおよび生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。得られた分析結果に基づき、メタクロレインの転化率（MAL転化率と表すことがある）、生成したメタクリル酸の選択率（MAA選択率と表すことがある）、メタクリル酸の単流収率（MAA収率と表すことがある）を以下の式により求めた。

$$\text{メタクロレインの転化率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = (C/B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の単流収率 (\%)} = (C/A) \times 100$$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

## 【0047】

また、PR液の液面の全面積（ $S_p$ と表すことがある）に対する、LA液が投入される液面域の面積（ $S_1$ ）の百分率は以下の式により求めた。なお、PR液の液面の全面積（ $S_p$ ）は、PR液の液面の高さにおけるA槽内部の水平断面積、またLA液が投入される液面域の面積（ $S_1$ ）は、PR液の液面の高さにおける投入したLA液の水平断面積である。なお、実施例において投入したLA液は投入口の開口面積と同じ太さのままPR液に着水したことから、 $S_1$ は投入口の開口面積とした。

$$\text{LA液が投入される液面域の面積 (\%)} = (S_1/S_p) \times 100$$

## 【0048】

## 【実施例1】

直径340mm、内容積30Lの槽型反応槽（A槽）に室温の純水200部を投入し、攪拌しながら三酸化モリブデン100部、85質量%リン酸7.34部、メタバナジン酸アンモニウム4.06部、硝酸銅1.40部を純水12.2部に溶解した溶液および硝酸第二鉄1.17部を純水5.0部に溶解した溶液を加え、98℃に昇温後、98℃で5時間加熱攪拌した。得られた混合液を50℃に冷却し、この混合液に硝酸セシウム14.67部を純水25部に溶解した溶液を添加して、得られた混合液をI液とした。

## 【0049】

一方、内容積2Lの反応槽（B槽）に室温で25質量%アンモニア水39.4部を投入しII液とした。

## 【0050】

50℃に保持したA槽中のI液をPR液とし、このPR液に、PR液の液面から0.3mの高さの投入口（直径20mm）からLA液であるII液を投入し、触媒前駆体を含むスラリーを得た。LA液の投入された液面域は連続した直径約20mmのほぼ円形の液面域であり、PR液の液面の全面積に対する上記LA液の投入された液面域の面積の割合は0.4%であった。

## 【0051】

この触媒前駆体を含むスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥し、乾燥物を得た。得られた乾燥物を加圧成形し、空気流通下、380℃にて12時間焼成して触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{1.1}M_{0.12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}$ であった。

## 【0052】

（メタクリル酸の合成反応）

この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%、窒素55容量%の混合ガスを、常圧下、反応温度290℃、接触時間3.6秒で同じ反応を行った。この結果を表1に示した。

## 【0053】

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において、A 槽中の PR 液 (I 液) に、直径 40 mm の投入口から LA 液 (II 液) を投入した以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

## 【0054】

## 〔実施例 3〕

実施例 1 において、A 槽中の PR 液 (I 液) に、直径 100 mm の投入口から LA 液 (II 液) を投入した点以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

## 【0055】

## 〔比較例 1〕

実施例 1 において、A 槽中の PR 液 (I 液) に、直径 150 mm の投入口から LA 液 (II 液) を投入した以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

## 【0056】

## 〔比較例 2〕

実施例 1 において、A 槽中の PR 液 (I 液) に、A 槽の内壁に沿って設けたリング状の配管の 10 箇所の投入口 (直径 20 mm) から LA 液 (II 液) を 10 箇所の別個の液面域に投入した以外は、実施例 1 と同様にして触媒調製および反応を行った。その結果を表 1 に示した。

## 【0057】

## 〔実施例 4〕

直径 650 mm、内容積 250 L の槽型反応槽 (A 槽) に室温で純水 400 部を投入し、攪拌しながら三酸化モリブデン 100 部、85 質量%リン酸 5.33 部、五酸化バナジウム 3.68 部および 60% 硫酸水溶液 10.93 部を加え、98℃に昇温後、98℃で 5 時間加熱攪拌した。5 時間経過後、さらに、硝酸銅 2.80 部を純水 24.4 部に溶解した溶液および硝酸ジルコニウム 1.24 部を純水 6 部に溶解した溶液を加えて、さらに 2 時間加熱攪拌を行った後、30℃に冷却し、得られた混合液を I 液とした。

## 【0058】

内容積 100 L の槽型反応槽 (B 槽) に室温で 25 質量%アンモニア水 37.4 部を投入し II 液とした。

## 【0059】

30℃に保持した A 槽中の PR 液 (I 液) に、A 槽の液面から 1.0 m の高さの投入口 (直径 100 mm) から LA 液 (II 液) を投入して I 液 II 液混合液を得た。なお、LA 液の投入された PR 液 (I 液) の液面域は連続した直径約 100 mm のほぼ円形の液面域であり、PR 液の液面の全面積に対する上記 LA 液の投入された液面域の面積の割合は 2.4% であった。

## 【0060】

30℃に保持した I 液 II 液混合液に、さらに、重炭酸セシウム 12.35 部を純水 30 部に溶解した溶液 (III 液) を加えて、触媒前駆体を含むスラリーを得た。

## 【0061】

この触媒前駆体を含むスラリーを 101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥した。得られた、固形物を加圧成形した後、空気流通下、380℃にて 12 時間焼成し触媒を得た。得られた触媒の組成は、 $P_{0.8}M_{0.12}V_{0.7}Cu_{0.2}As_{0.8}Zr_{0.05}Cs_{1.1}$  であった。

この触媒を用い実施例 1 と同様にして反応を行った。得られた結果を表 1 に示した。

## 【0062】

## 〔実施例 5〕

実施例 4 において、A 槽中の PR 液 (I 液) に、高さ 2.5 m の投入口から LA 液 (II

液)を投入した以外は、実施例4と同様にして触媒調製および反応を行った。得られた結果を表1に示した。

## 【0063】

## [比較例3]

実施例4において、A槽中のPR液(I液)に、A槽の全液表面を中心として180°の方向に設置された2箇所の直径50mmの投入口(間隔は500mm)から2箇所の個別のほぼ円形の液面域にLA液(II液)を投入した以外は、実施例4と同様にして触媒調製および反応を行った。得られた結果を表1に示した。

## 【0064】

## 【表1】

	LA液投入 液面域の面積 (%)	LA液投入 液面域の 形態	LA液 投入高さ (m)	MAL 転化率 (%)	MAA 選択率 (%)	MAA 収率 (%)
実施例1	0.4	連続	0.3	83.1	86.7	72.0
実施例2	1.4	連続	0.3	82.8	87.0	72.0
実施例3	8.7	連続	0.3	80.4	87.2	70.1
実施例4	2.4	連続	1.0	81.4	88.3	71.9
実施例5	2.4	連続	2.5	80.5	87.5	70.4
比較例1	19.5	連続	0.3	76.5	86.3	66.0
比較例2	3.5	不連続	0.3	79.6	85.4	68.0
比較例3	1.2	不連続	1.0	79.4	85.8	68.1

## 【産業上の利用可能性】

## 【0065】

本発明により、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法、メタクリル酸収率の高い触媒および高収率でメタクリル酸を製造することのできるメタクリル酸の製造方法を提供することができる。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒の製造方法、メタクリル酸収率の高い触媒および高収率でメタクリル酸を製造することのできるメタクリル酸の製造方法を提供する。

**【解決手段】** 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー（I 液）を調製する工程と、アンモニウム根を含む溶液またはスラリー（II 液）を調製する工程と、前記 I 液または II 液のいずれか一方の液（PR 液）を槽（A 槽）に装入し、該 A 槽に装入された該 PR 液の液面の全面積に対し 10% 以内の面積を有する連続する液面域に他方の前記液（LA 液）を投入して I 液 II 液混合液を調製する工程と、前記全触媒成分を含有する触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを乾燥・焼成する工程を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

**【選択図】** なし

特願 2003-365984

出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社